

# СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ АРСЕНОБЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ (КАРБОКСИАЛКИЛ)ТРИФЕНИЛАРСОНИЙГАЛОГЕНИДОВ

© Ю. В. Бахтиярова, А. Ф. Аксунова, В. И. Галкин, И. В. Галкина\*

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: vig54@mail.ru

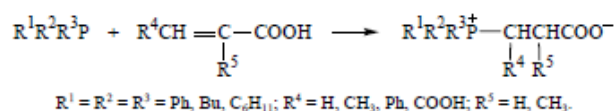
Установлено, что реакция трифениларсина с непредельными карбоновыми кислотами (акриловая, малеиновая и итаконовая), в отличие от соответствующих реакций карбоновых кислот с третичными фосфинами, не протекает и не приводит к образованию арсенобетайнов. Однако при взаимодействии третичных арсинов с галогенкарбоновыми кислотами образуются соответствующие четвертичные соли арсония, при дегидрогалогенировании которых с количественным выходом выделяются целевые карбоксилатные арсенобетайны, структура которых установлена комплексом химических, физических и физико-химических методов исследования. Изучена антибактериальная активность синтезированных соединений.

**Ключевые слова:** арсенобетайн, непредельная карбоновая кислота, четвертичная соль арсония.

На сегодняшний день простейший карбоксилатный бетайн мышьяка – 2-(триметиларсонно)ацетат – является основным органическим мышьяксодействующим компонентом в различных биологических объектах, особенно морской биоты, и на его долю приходится 95% от общего содержания органического мышьяка в природе, а выделен он из самых разнообразных биологических объектов: водорослей, беспозвоночных, морских и пресноводных ракообразных и рыб [1–3] и даже из некоторых видов грибов и лишайников [4, 5]. Важно отметить, что природный арсенобетайн, содержащийся в морепродуктах, обладает очень низкой токсичностью (10 г/кг) [3].

Первые сообщения о синтезе бетайнов мышьяка и фосфора появились в начале 20 века [6, 7]. Настоящее исследование посвящено синтезу новых биологически активных соединений на основе мышьяка и изучению комплексом современных химических, физических и физико-химических методов структуры новых арсенобетайнов и арсониевых солей.

Ранее нами были описаны методы синтеза, результаты изучения строения и реакционной способности различных фосфобетайнов на основе третичных фосфинов и непредельных моно- и дикарбоновых кислот [8–17].



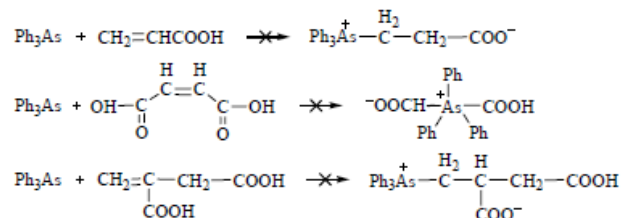
В продолжение этих исследований представлялось интересным распространить их на ближайший аналог фосфора – мышьяк. С этой целью мы пред-

приняли попытки вовлечь в реакции с рядом непредельных карбоновых кислот трифениларсин – мышьяковый аналог хорошо изученного ранее в

Поступило в Редакцию 10 августа 2015 г.

нашей группе трифенилфосфина [8–17]. В качестве непредельных карбоновых кислот на первом этапе исследования выбраны малеиновая, акриловая и итаконовая кислоты, так как в реакции с трифенилфосфином они проявили выраженную

активность и продукты этих реакций – соответствующие фосфобетаны – были выделены и подробно охарактеризованы [8]. Можно было ожидать, что эти реакции достаточно легко будут протекать и с трифениларсином.



Однако, вопреки ожиданиям, никаких видимых признаков реакции упомянутых карбоновых кислот с трифениларсином в условиях, аналогичных реакциям с трифенилфосфином, не наблюдалось в течение длительного времени (3–4 месяца), хотя продолжительность подобных реакций с трифенилфосфином составляла от нескольких минут до нескольких часов. Это может быть связано либо с термодинамической нестабильностью соответствующих арсенобетанов по сравнению с аналогичными фосфобетанами, либо с существенно большим активационным барьером образования арсенобетанов.

Согласно литературным данным [18–20], валентные углы CPC и CAsC заметно отличаются. Если у трифенилфосфина (рис. 1), по данным PCA [19, 20], углы CPC близки к  $103^\circ$ , то у трифениларсина (рис. 2) [18] валентные углы CAsC равны  $99^\circ$ . Таким образом, НЭП атома фосфора в третичных фосфинах ближе к тетраэдрической  $sp^3$ -гибридизации ( $108^\circ$ ), а НЭП трехвалентного мышьяка наполовину имеет  $s$ -характер (при чистом  $s$ -характере, т. е.

$p^3$ -гибридизации, валентные углы равны  $90^\circ$ ).

Так как в бетановых структурах и атом фосфора, и атом мышьяка имеют чистую тетраэдрическую  $sp^3$ -конфигурацию ( $108^\circ$ ), то понятно, что атому фосфора требуется существенно меньше дополнительной энергии на регидридизацию, тогда как атом мышьяка неизбежно затратит заметно большую дополнительную энергию на изменение валентных углов в процессе реакции.

Следовательно, наблюдаемая в эксперименте инертность трифениларсина отнюдь не является следствием принципиальной невозможности соответствующих реакций, а обусловлена более высоким активационным барьером и, соответственно, существенно меньшей скоростью их протекания.

Два десятилетия назад были проведены исследования по синтезу, изучению структуры и химических свойств галондных солей карбоксилатных трифениларсенобетанов [21]. В настоящей работе мы также использовали эту уже известную методику синтеза.

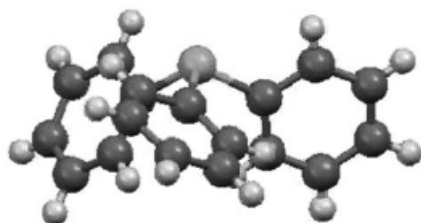


Рис. 1. Молекулярная структура трифенилфосфина.

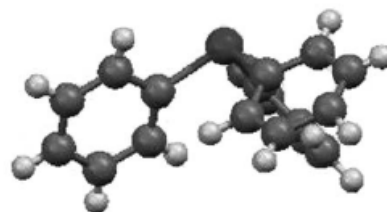
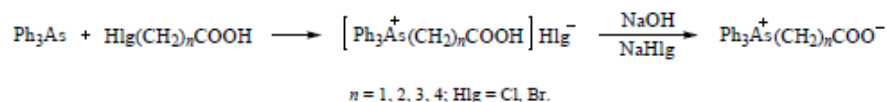
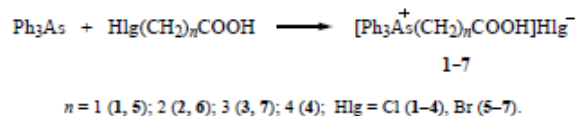


Рис. 2. Молекулярная структура трифениларсина.



В исследуемые реакции с трифениларсином были введены  $\omega$ -хлор- и бромкарбоновые кислоты.



Реакции проводили сплавлением исходных веществ без растворителя при 100°C. Время реакций составляло от 25 до 50 ч. В разных реакциях выходы продуктов заметно отличались. В одном случае, в реакции трифениларсина с бромуксусной кислотой, выход соответствующей arsonиевой соли **5** составил 89%, хотя для большинства реакций выход колебался в диапазоне 20–40%. Стоит отметить, что в реакциях с  $\omega$ -хлоркарбоновыми кислотами выход продуктов **1–4** существенно меньше, чем в реакциях с  $\omega$ -бромкарбоновыми кислотами. Увеличение времени синтеза до 50 ч существенно на выход реакции не влияет. Незначительно на выход реакции влияет увеличение температуры синтеза.

Строение всех четвертичных arsonиевых солей доказано комплексом спектральных методов (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопия). В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных arsonиевых солей **1–7**. Все arsonиевые соли давали положительный результат на наличие галогена по пробе Бейльштейна.

Полученные arsonиевые соли **1–7** в дальнейшем были использованы для синтеза соответствующих арсенобетаннов **8–10**. Для этого хлор- (**1–3**) и бром- (**5–7**) arsonиевые соли были обработаны 1 М. раствором NaOH. В результате реакции получены с высоким выходом соответствующие карбоксилатные арсенобетанны. Характеристики полученных продуктов приведены в табл. 2.

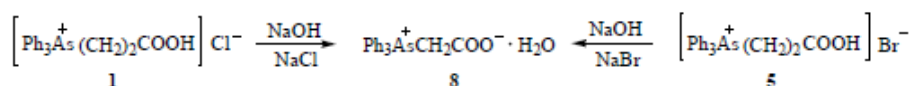


Таблица 1

Выходы, температуры плавления и данные ИК спектроскопии солей арсения **1–7**

№	Т. пл., °C	Время синтеза, ч	$\nu, \text{см}^{-1}$			Выход, %
			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\beta(\text{COH})$	
1	134	25	1700	1170	1270	27
2	158	48	1710	1160	1260	29
3	156	41	1700	1170	1270	33
4	Масло	31	1705	1150	1260	20
5	177	36	1730	1170	1255	89
6	172	31	1700	1180	1220	39
7	185	30	1705	1130	1310	40

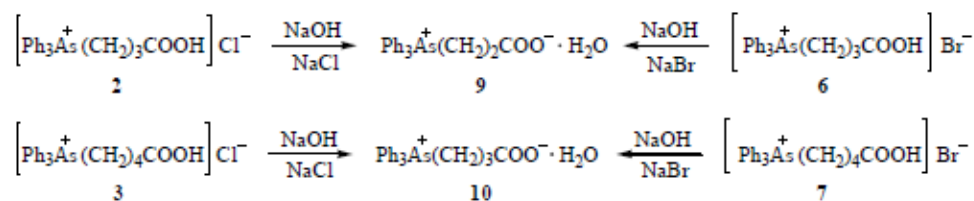


Таблица 2

Выходы, температуры плавления и данные ИК спектроскопии арсенобетайнов 8–10

№	Т. пл., °C	$\nu(\text{COO}^-)$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH})$ , $\text{cm}^{-1}$	Выход, %
8a	121	1570	1360	3200	80
8б	119	1610	1380	3200	85
9a	131	1580	1370	3200	83
9б	129	1620	1390	3200	91
10a	211	1605	1380	3300	60
10б	209	1600	1370	3200	65

Строение всех полученных соединений доказано методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. В ИК спектрах арсенобетайнов 8–10 исчезает полоса поглощения карбоксильной группы ( $1700\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ )

и появляется характеристическая полоса карбоксилатной группы в области  $1570\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ . В области  $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  регистрируется широкая полоса поглощения гидроксильной группы, свидетельствующая о наличии в кристаллической решетке молекул воды.

Следует отметить, что полученные из различных исходных галоидных солей (хлор- и бром-) арсенобетайны имели небольшие различия в температурах плавления ( $2^\circ\text{C}$ ), что связано, очевидно, с небольшими нюансами в содержании в кристаллической решетке гидратной воды.

Сам факт наличия в кристаллической решетке полученных карбоксилатных арсенобетайнов 8–10 молекулы воды однозначно подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрией и масс-спектрометрией (ДСК-ТГ-МС). Так, например, в дериватограмме арсенобетайна 9a (рис. 3) наблюдается ярко выраженный эндозфekt плавления с максимумом при  $131^\circ\text{C}$  с потерей массы 6%, что

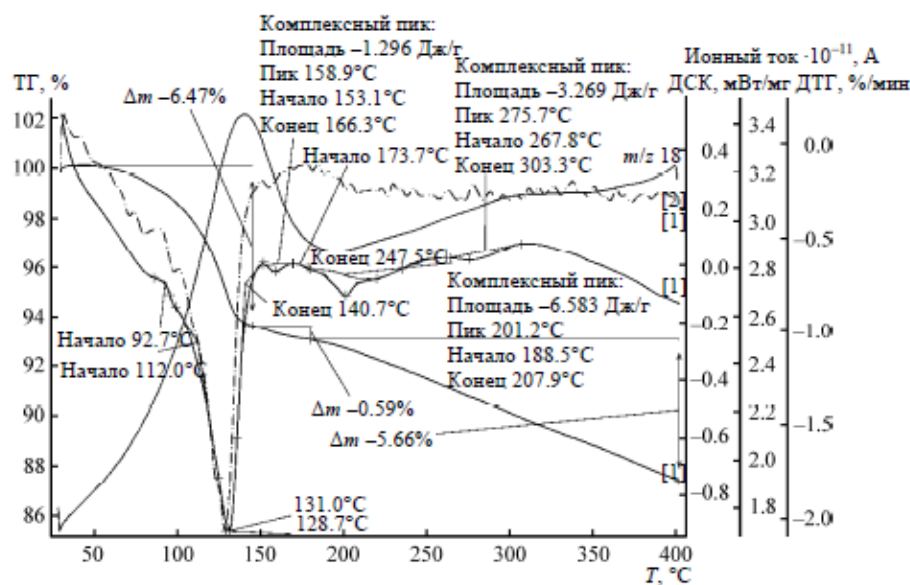


Рис. 3. ДСК-ТГ дериватограмма арсенобетайна 9a.



как раз соответствует элиминированию одной молекулы воды. Тот факт, что арсенобетанин содержит в кристаллической решетке воду, хорошо согласуется как с нашими [10–12], так и с литературными данными [21], согласно которым, карбоксилатные бетанины склонны включать в кристаллическую решетку молекулы протонодонорных реагентов и растворителей. В данном случае на это указывают и ИК спектры полученных арсенобетанинов 8–10. Таким образом, температура плавления соединения 9а с максимумом 131°C относится к плавлению кристаллогидрата, а не самого бетанина. Подобная картина наблюдалась и для всех остальных арсенобетанинов.

Полученные соединения 1–10 прошли испытания на биологическую активность в отношении патогенной и условно патогенной микрофлоры человека и животных: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Aspergillus niger* и *Candida albicans*. Среди них высокой селективной антибактериальной активностью обладают соединения 7 и 8 в отношении культур *Bacillus cereus* и *Pseudomonas aeruginosa* соответственно. Эти соединения целесообразно рекомендовать для дальнейшего изучения в качестве лекарственных препаратов.

Таким образом, изученные реакции арсенирования позволяют вводить различные заместители к третичному атому мышьяка и получать соответствующие четвертичные соли арсония и карбоксилатные арсенобетанины на их основе, что открывает широкие возможности синтеза новых биологически активных веществ.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) регистрировали на приборе Bruker Avance-400. ИК спектры снимали на приборе IR Prestige-21 в диапазоне 400–3700  $\text{cm}^{-1}$  в вазелиновом масле или жидкой пленке между пластинами KBr.

Термическую устойчивость изучали с использованием синхронного микротермоанализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия); скорость нагрева образца составляла 10 град/мин в среде аргона.

(2-Карбоксизтил)трифениларсонийхлорид (1). Смесь 1.5 г (0.0049 моль) трифениларсина и 0.47 г (0.0049 моль) монохлоруксусной кислоты сплавили при 100°C в течение 25 ч. Затем реакционную смесь обрабатывали водой и непрореагировавший

трифениларсин отфильтровывали. После удаления растворителя в вакууме получали кристаллический продукт белого цвета, который многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Выход 0.54 г (27.64%), белые порошок, т. пл. 134°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1170 с (C–O), 1270 ср (COOH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.06 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.45–7.64 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 59.26 ( $\text{CH}_2$ ), 121.75, 130.32, 132.49, 133.88 (Ph), 176.42 (COOH). Найдено, %: C 59.27; H 4.53; Cl 9.19.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{AsClO}_2$ . Вычислено, %: C 59.92; H 4.49; Cl 8.86.

(3-Карбоксипропил)трифениларсонийхлорид (2) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.18 г (0.0016 моль)  $\omega$ -хлорпропионовой кислоты при 100°C в течение 48 ч. Выход 0.197 г (29.78%), белый порошок, т. пл. 158°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1160 с (C–O), 1260 ср (COH), 1710 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.87 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  6.8 Гц), 3.51 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  6.8 Гц), 7.56–7.75 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 20.06 ( $\text{AsCH}_2$ ), 27.82 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 121.16, 130.42, 132.69, 133.98 (Ph), 176.47 (COOH). Найдено, %: C 59.94; H 4.55; Cl 8.39.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{AsClO}_2$ . Вычислено, %: C 60.80; H 4.83; Cl 8.56.

(4-Карбоксибутил)трифениларсонийхлорид (3) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.2 г (0.0016 моль)  $\omega$ -хлорбутановой кислоты при 100°C в течение 41 ч. Выход 0.235 г (33.57%), белый порошок, т. пл. 156°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1170 с (C–O), 1270 ср (COH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.80 м (2H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.31 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  6.8 Гц), 3.48 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  6.8 Гц), 7.37–7.54 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 21.86 ( $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.43 ( $\text{AsCH}_2$ ), 42.43 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 127.98, 128.53, 132.34, 139.79 (Ph), 178.35 (COOH). Найдено, %: C 61.04; H 4.95; Cl 8.21.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{AsClO}_2$ . Вычислено, %: C 61.61; H 5.13; Cl 8.28.

(5-Карбоксипентил)трифениларсонийхлорид (4) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.22 г (0.0016 моль)  $\omega$ -хлорпентановой кислоты при 100°C в течение 42 ч. Выход 0.197 г (33.71%), маслообразное вещество желтого цвета. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1150 с (C–O), 1260 ср (COH),

1705 с (COOH), 3500 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.72–1.88 м (4H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.37 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 3.51 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.0 Гц), 7.25–7.45 м (15H, Ph), уш. с 11.10 (OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 22.00 ( $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.74 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 33.23 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 44.43 ( $\text{AsCH}_2$ ), 128.53, 128.73, 1332.79, 139.69 (Ph), 179.74 (COOH). Найдено, %: C 61.04; H 4.95; Cl 8.21.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AsClO}_2$ . Вычислено, %: C 62.13; H 5.40; Cl 7.99.

**(2-Карбоксиэтил)трифениларсонийбромид (5).** Смесь 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.23 г (0.0016 моль) монобромуксусной кислоты сплавляли при 100°C в течение 36 ч. Реакционную смесь обрабатывали диэтиловым эфиром, получили осадок бежевого цвета, который перекристаллизовывали из смеси ацетонитрила и диэтилового эфира. Выход 0.649 г (88.90%), т. пл. 177°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1170 с (C–O), 1255 см (COH), 1700 с (COOH), 3500 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 5.08 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.55–7.70 м (15H, Ph), уш. с 9.08 (OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 34.46 ( $\text{CH}_2$ ), 121.21, 130.90, 132.90, 134.32 (Ph), 165.64 (COOH). Найдено, %: C 53.90; H 3.95; Cl 18.37.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AsBrO}_2$ . Вычислено, %: C 53.93; H 4.04; Br 17.98.

**(3-Карбоксипропил)трифениларсонийбромид (6).** Смесь 0.7 г (0.0023 моль) трифениларсина и 0.36 г (0.0023 моль)  $\omega$ -бромпропионовой кислоты сплавляли при 100°C в течение 36 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, непрореагировавший трифениларсин удаляли, растворитель отгоняли в вакууме. После удаления растворителя образовалось масло оранжевого цвета, которое отмывали диэтиловым эфиром, в результате образовался кристаллический продукт. Кристаллы многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Выход 0.42 г (29.78%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 172°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1180 с (C–O), 1220 см (COH), 1700 с (COOH), 3500 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.85 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.1 Гц), 3.50 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.54–7.73 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 20.14 ( $\text{AsCH}_2$ ), 27.88 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 121.37, 130.44, 132.69, 134.32 (Ph), 174.55 (COOH). Найдено, %: C 54.19; H 4.55; Br 18.39.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{AsBrO}_2$ . Вычислено, %: C 54.90; H 4.58; Br 17.43.

**(4-Карбоксибутил)трифениларсонийбромид (7).** Смесь 0.7 г (0.0023 моль) трифениларсина и 0.39 г (0.0023 моль)  $\omega$ -бромбутановой кислоты

сплавляли при 100°C в течение 32 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, непрореагировавший трифениларсин отфильтровывали. После удаления растворителя в вакууме получено масло оранжевого цвета, которое обрабатывали диэтиловым эфиром, в результате образовался кристаллический продукт. Кристаллы многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Выход 0.44 г (40%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 185°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1130 с (C–O), 1310 см (COH), 1705 с (COOH), 3500 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.99 м (2H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.51 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.1 Гц), 3.34 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.55–7.78 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.29 ( $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.04 ( $\text{AsCH}_2$ ), 33.77 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 120.62, 130.51, 132.67, 133.79 (Ph), 176.44 (COOH). Найдено, %: C 55.17; H 4.54; Br 16.18.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{AsBrO}_2$ . Вычислено, %: C 55.81; H 4.65; Br 16.91.

**2-(Трифениларсоний)ацетат (8a).** К раствору 0.45 г (0.0011 моль) (2-карбоксиэтил)трифениларсонийхлорида **1** в 3 мл ацетонитрила добавляли 1.1 мл 1 М спиртового раствора NaOH. Образовавшийся осадок NaCl отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме. Образовавшийся продукт реакции перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт–диэтиловый эфир. Выход 0.33 г (80%), порошок белого цвета, т. пл. 121°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1150 с (C–O), 1360 см (COO $^-$ ), 1570 с (COO $^-$ ), 3200 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.64 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30–7.60 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 34.55 ( $\text{CH}_2$ ), 121.94, 130.66, 131.92, 134.17 (Ph), 174.22 (COOH). Найдено, %: C 62.17; H 4.67.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{AsO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 62.83; H 4.97.

**2-(Трифениларсоний)ацетат (8b)** получали аналогично из 0.35 г (0.0008 моль) (2-карбоксиэтил)трифениларсонийбромида **5** и 0.8 мл 1 М спиртового раствора NaOH. Выход 0.24 г (85%), белый порошок, т. пл. 119°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1140 с (C–O), 1380 см (COO $^-$ ), 1610 с (COO $^-$ ), 3200 см (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.68 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30–7.60 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 34.51 ( $\text{CH}_2$ ), 122.44, 130.28, 133.50, 133.71 (Ph), 175.01 (COOH). Найдено, %: C 62.04; H 4.58.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{AsO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 62.83; H 4.97.

**3-(Трифениларсоний)пропаноат (9a)** получали аналогично из 0.40 г (0.0010 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсонийхлорида **2** и 1 мл 1 М спирто-



вого раствора NaOH. Выход 0.32 г (83%), белый порошок, т. пл. 131°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1160 с (C—O), 1370 с (COO<sup>-</sup>), 1580 с (COO<sup>-</sup>), 3200 с (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.57 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 3.44 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.0 Гц) 7.54–7.70 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 21.94 ( $\text{AsCH}_2$ ), 30.30 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 122.17, 130.32, 132.69, 133.70 (Ph), 177.55 (COOH). Найдено, %: C 62.86; H 5.04.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{AsO}_5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 63.63; H 5.30.

3-(Трифениларсонно)пропаноат (96) К раствору 0.40 г (0.0009 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсония бромид в 3 мл ацетонитрила добавляли 0.9 мл спиртового раствора 1 М NaOH. Образовавшийся осадок NaBr отфильтровали. Растворитель отгоняли в вакууме. Образовавшийся продукт реакции перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт–диэтиловый эфир. Выход 0.315 г (91%), белый порошок, т. пл. 129°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1155 с (C—O), 1390 с (COO<sup>-</sup>), 1620 с (COO<sup>-</sup>), 3200 с (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.59 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 3.39 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.0 Гц) 7.50–7.68 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 22.07 ( $\text{AsCH}_2$ ), 30.32 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 122.24, 130.22, 132.60, 133.60 (Ph), 177.84 (COOH). Найдено, %: C 63.17; H 5.15.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{AsO}_5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 63.63; H 5.30.

4-(Трифениларсонно)бутаноат (10a) получали аналогично из 0.40 г (0.0009 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсония хлорида 2 и 0.9 мл 1 М спиртового раствора NaOH. Выход 0.23 г (60%), белый порошок, т. пл. 211°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1160 с (C—O), 1380 с (COO<sup>-</sup>), 1605 с (COO<sup>-</sup>), 3200 с (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.84 м (2H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.55 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 3.40 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.0 Гц), 7.45–7.69 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 17.28 ( $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.09 ( $\text{AsCH}_2$ ), 30.89 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 121.54, 130.51, 132.65, 133.79 (Ph), 176.95 (COOH). Найдено, %: C 64.01; H 5.54.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{AsO}_5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 64.39; H 5.61.

4-(Трифениларсонно)бутаноат (10b) получали аналогично из 0.40 г (0.0008 моль) (4-карбоксибутил)трифениларсония бромид в 3 мл спиртового раствора NaOH. Выход 0.225 г (65%), белый порошок, т. пл. 209°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1155 с (C—O), 1370 с (COO<sup>-</sup>), 1600 с (COO<sup>-</sup>), 3200 с (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.87 м (2H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.54 т (2H,  $\text{AsCH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 3.39 т (2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J$  7.0 Гц), 7.50–7.70 м (15H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),

$\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 17.22 ( $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 23.05 ( $\text{AsCH}_2$ ), 30.82 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 121.48, 130.45, 132.63, 133.76 (Ph), 177.01 (COOH). Найдено, %: C 63.87; H 5.28.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{AsO}_5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 64.39; H 5.61.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

## Список литературы

- [1] Kaize N., Watanabe Sh., Itoh K. // *Talanta*. 1985. Vol. 14. N 9. P. 1327. DOI: 10.1016/0045-6535(85)90153-5.
- [2] Lejkovec Z., Bajc Z., Doganoc Z. // *Talanta*. 2004. Vol. 62. N 5. C. 931. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.10.012.
- [3] Edmonds J.S., Francesconi K.A., Cannon J.R., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. // *Tetrahedron Lett.* 1977. Vol. 18. N 18. P. 1543. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93098-9.
- [4] Byrne A.R., Slejkovec Z., Stojve T. // *Appl. Organometal. Chem.* 1995. Vol. 9. N 4. P. 305. DOI: 10.1002/aoc.590090403.
- [5] Mrak T., Slejkovec Z., Jeran Z. // *Talanta*. 2006. Vol. 69. N 1. P. 251. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.10.011.
- [6] Michaelis A. // *Lieb. Ann.* 1902. Bd 321. S. 174. DOI: 10.1002/jlac.19023210202.
- [7] Michaelis A., Soden H.V. // *Lieb. Ann.* 1885. Bd 229. S. 295. DOI: 10.1002/jlac.18852290304.
- [8] Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // *ЖОХ*. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 215; Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43. N 2. P. 207. DOI: 10.1134/S1070428007020091.
- [9] Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1999. Vol. 147. P. 91. DOI: 10.1080/10426509908053526.
- [10] Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // *ЖОХ*. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 404; Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. Vol. 72. N 3. P. 376. DOI: 10.1023/A:1015435432082.
- [11] Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // *ЖОХ*. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 412; Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. Vol. 72. N 3. P. 384. DOI: 10.1023/A:1015487416152.

- [12] Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 3. С. 452; Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 3. P. 430. DOI: 10.1134/S1070363206030133.
- [13] Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A. // Heteroatom Chem. 2006. Vol. 17. N 6. P. 557. DOI: 10.1002/hc.20276.
- [14] Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // ЖОХ. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 215; Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 2. P. 207. DOI: 10.1134/S1070428007020091.
- [15] Галкин В.И., Мальцев Д.Б., Собанов А.А., Горохов В.Л., Бахтиярова Ю.В. // Ученые записки Казанск. ун-в. Естественные науки. 2006. Т. 148. № 4. С. 8.
- [16] Бахтиярова Ю.В., Бондарь М.С., Галкина И.В., Галкин В.И. // Ученые записки Казанск. ун-в. Естественные науки. 2008. Т. 150. № 1. С. 42.
- [17] Галкин В.И., Салин А.В., Бахтиярова Ю.В., Собанов А.А. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 747; Galkin V.I., Salin A.V., Bakhtiyarova Yu.V., Sobanov A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 5. P. 919. DOI: 10.1134/S1070363209050090.
- [18] Sobolev A.N., Belsky V.K., Chernikova N.Yu., Akhmadulina F.Yu. // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 244. N 2. P. 129. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)9893-0.
- [19] Dunne B.J., Dunne B.J., Orpen A.G. // Acta Crystallogr. 1991. Vol. 47. N 12. P. 345. DOI: 10.1107/S010827019000508X.
- [20] Kooijman H.A., Spek A., Bommel K., Verboom W., Reinhoudt D. // Acta Crystallogr. 1998. Vol. 54. N 11. P. 1695. DOI: 10.1107/S0108270198009305.
- [21] Гаматорова В.С., Шулаева М.М., Сысоева М.А., Хатитов Ф.Г. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1301.